

⑩ 日本国特許庁 (JP)
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭58—40323

⑨ Int. Cl.³
C 08 G 81/00
C 08 F 291/00
C 08 J 7/18

識別記号 庁内整理番号
7445—4 J
7167—4 J
7415—4 F

⑬ 公開 昭和58年(1983)3月9日
発明の数 2
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 潤滑特性のすぐれたグラフト共重合物および
その製造方法

⑯ 特 願 昭56—137709
⑰ 出 願 昭56(1981)9月3日
⑱ 発 明 者 甲本忠史
東京都大田区北千束1丁目36番
地10号
⑲ 発 明 者 広中清一郎

東京都渋谷区神宮前4丁目28番
地18号
⑳ 発 明 者 松本武
千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1660
番地
㉑ 出 願 人 出光石油化学株式会社
東京都千代田区丸の内三丁目1
番1号
㉒ 代 理 人 弁理士 久保田藤郎

明 細 書

1 発明の名称

潤滑特性のすぐれたグラフト共重合物および
その製造方法

2 特許請求の範囲

- 1) 架橋重合可能でかつ非水溶性の熱可塑性樹脂よりなる固体材料の表面の少なくとも一部に、水溶性高分子をグラフト共重合させてなる潤滑特性のすぐれたグラフト共重合物。
- 2) 架橋重合可能でかつ非水溶性の熱可塑性樹脂が、ポリスチレン、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリ塩化ビニル、合成ゴム、ポリ酢酸ビニル、ポリエステル、ポリアクリレート、メタアクリレートおよびこれらの混合物よりなる群から選ばれた熱可塑性樹脂である特許請求の範囲第1項記載のグラフト共重合物。
- 3) 水溶性高分子が、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ポリヒドロキシエチルアクリレートおよびこれらの混合物よ

りなる群から選ばれた高分子化合物である特許請求の範囲第1項記載のグラフト共重合物。

- 4) 架橋重合可能でかつ非水溶性の熱可塑性樹脂よりなる固体材料の表面の少なくとも一部に、前処理としての活性線照射を行ない、次いで該固体材料を水溶性高分子を溶解した溶液中に浸漬し、さらに浸漬したまま活性線照射を行なつて前記水溶性高分子を前記固体材料の表面にグラフト共重合させることを特徴とする潤滑特性のすぐれたグラフト共重合物の製造方法。

- 5) 前処理としての活性線照射を、固体材料を活性線照射した際に生成するラジカルを安定的に維持できる雰囲気下にて行なう特許請求の範囲第4項記載の方法。

- 6) 架橋重合可能でかつ非水溶性の熱可塑性樹脂が、ポリスチレン、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリ塩化ビニル、合成ゴム、ポリ酢酸ビニル、ポリエステル、ポリアクリレート、メタアクリレートおよびこれらの混合物よりなる群から選ばれた熱可塑性樹脂である特許請求の範囲第4項記載の

方法。

7) 水溶性高分子が、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ポリヒドロキシエチルアクリレートおよびこれらの混合物よりなる群から選ばれた高分子化合物である特許請求の範囲第4項記載の方法。

5 発明の詳細な説明

本発明は潤滑特性のすぐれたグラフト共重合物およびその製造方法に関し、さらに詳しくは高分子ヒドロゲルを用いた人工関節、人工血管等の人造器素材、外科手術用縫合糸、湿布帯等の外科医療用素材あるいは機械の軸受等の滑動部材などとして特にすぐれた水性潤滑特性を有するグラフト共重合物およびその効率のよい製造方法に関する。

最近、人造器素材あるいは外科医療用素材として様々な高分子化合物を用いることが提案されている。例えば、ポリビニルアルコールとビニルモノマーのラジカル重合物を医療用素材として用

いること（特開昭49-48190号公報）、抗血栓性人造器材料として高分子材料にスチレンをグラフト共重合させたもの（特公昭55-4414号公報）や高分子材料に酢酸ビニルをグラフト共重合させた後、ケン化してポリビニルアルコールに変化させたもの（特公昭55-4415号公報）、あるいは高分子材料にアクリル酸エステルをグラフト共重合させたもの（特公昭50-32554号公報）などを用いることが提案されている。また単量体をグラフト重合したポリビニルアルコールの含水ゲルに作用物質を含浸させて持続性の改善された湿布薬等の活性体を製造することも知られている（特開昭52-56148号公報）。

しかしながら、これらはいずれもモノマーを原料として用い、活性種グラフト反応させたものであるため、最終生成物であるグラフト共重合物中に毒性を有する未反応モノマーが含有されており、この未反応モノマーを除去するのに多大な労力を要し、生産性が極めて低いという欠点があつた。

さらに、軸受等の機械部材の滑動部に樹脂をバ

インダーとして潤滑性粒子を保持させた潤滑部品が研究されている（特開昭55-145797号公報、特開昭55-106250号公報）が、これらは水性潤滑特性において未だ十分満足しうるものではない。

そのほか、活性種を用いたグラフト共重合法としては、特開昭50-32287号公報、特公昭47-45592号公報、特公昭45-25107号公報に開示された方法などが知られている。しかし、これらの方法は、活性種照射とラジカル熱重合を組合せたものであつて、加熱処理や後処理に問題があり、特に反応物でのモノマーの取扱いが煩雑であり、作業性ならびに生産性に問題があつた。

そこで本発明者らは、上記従来技術の欠点を克服し、人造器素材、外科医療用素材として、あるいは軸受等の滑動部材としてすぐれた新たな材料を開発すると共にその効率のよい製造方法を開発すべく鋭意研究を重ねた。その結果、特定の熱可塑性樹脂に水溶性高分子材料をグラフト共重合させることにより目的とする材料が得られ、またこの材料を製造するにあつて熱可塑性樹脂に、

予め前処理としての活性種照射を行なうと共に、該熱可塑性樹脂を水溶性高分子を溶解した溶液中に浸漬して活性種照射によりグラフト共重合を行なうことによつて効率よく製造できることを見出した。本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち本発明は、架橋重合可能でかつ非水溶性の熱可塑性樹脂よりなる固体材料の表面の少なくとも一部に、水溶性高分子をグラフト共重合させてなる潤滑特性のすぐれたグラフト共重合物を提供すると共に、架橋重合可能でかつ非水溶性の熱可塑性樹脂よりなる固体材料の少なくとも一部に、前処理としての活性種照射を行ない、次いで該固体材料を水溶性高分子を溶解した溶液中に浸漬し、さらに浸漬したまま活性種照射を行なつて前記水溶性高分子を前記固体材料の表面にグラフト共重合させることを特徴とする潤滑特性のすぐれたグラフト共重合物の製造方法を提供するものである。

本発明に用いる固体材料は、架橋重合可能でか

つ非水溶性の熱可塑性樹脂であるが、このようなものとしては各種のものが考えられるが、例えばポリスチレン、ポリオレフィン（ポリエチレン、ポリプロピレン等）、ポリアミド、ポリ塩化ビニル、合成ゴム、ポリ酢酸ビニル、ポリエステル、ポリアクリレート、メタアクリレートあるいはこれらの混合物などをあげることができる。

また、本発明に用いる水溶性高分子としては、製造すべきグラフト共重合物の使用目的等に応じて様々なものがあるが、例えば、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ポリヒドロキシエチルアクリレートあるいはこれらの混合物などをあげることができる。

本発明のグラフト共重合物は、上述の熱可塑性樹脂よりなる固体材料の表面の一部乃至全部に、上述の水溶性高分子をグラフト共重合させてなるものである。ここで熱可塑性樹脂よりなる固体材料の形状は様々なものがあり、使用目的に応じて板状、管状、繊維状などとすることができる。ま

ましいが、窒素ガス雰囲気下、炭酸ガス雰囲気下など、さらには空气中、酸素ガス、オゾンガス雰囲気下でもよい。また温度は常温でよいが、活性線の照射によつて発熱する場合には、水等にて冷却しながら照射を行なうことが好ましい。なお、ここで照射する活性線としては、電離性放射線（ α 線、 β 線、 γ 線、X線、加速電子線）や紫外線などがあるが、特に、高エネルギー放射線、例えばコバルト60からの γ 線や電子線が好適である。また、活性線の照射量は、適宜定めればよいが、一般的には上記固体材料に水溶性高分子がグラフト共重合して、架橋ゲルとしての形状を保つのに十分な量であればよく、照射すべき固体材料の断面によつて異なるが、2～60メガラド程度が好ましい。

本発明の方法では、上記固体材料を上述の如く前処理した後、上記した水溶性高分子を溶解した溶液中に浸漬する。ここで溶液の溶剤としては、上記水溶性高分子を溶解しうるものであると共に、この水溶性高分子を固体材料にグラフト共重合さ

た、この固体材料にグラフト共重合した水溶性高分子は、重合によつて非水溶性のものとなり、固体材料の表面を被覆することとなるが、この水溶性高分子がグラフト共重合して形成したグラフト物の膜厚は、通常は0.1～500 μ mが好ましい。さらに本発明のグラフト共重合物における上記グラフト物によるグラフト率は、特に制限はないが、通常は0.1～200%の範囲で適宜選定すればよい。

以上のような構成よりなる本発明のグラフト共重合物は、いくつかの製造方法が考えられるが、前述した本発明の方法によれば、効率よく製造することができる。

本発明の方法によれば、まず上述の熱可塑性樹脂よりなる固体材料の表面の一部乃至全部、つまりグラフト共重合させたい部分に、前処理として活性線照射を行なう。この活性線照射にあつては、固体材料を、活性線を照射した際に生成するラジカルを安定的に維持できる雰囲気下に設置することが好ましい。具体的には、真空中が最も好

せて得られるグラフト共重合物から水洗によつて容易に除去できるものが好ましい。通常は水を用いればよいが、場合によつては水溶性高分子を溶解する有機溶剤および無機塩の水溶液あるいはこれらの混合溶剤もしくはそれらと水との混合溶剤などを用いることもできる。また、この溶液中の水溶性高分子の濃度は、活性線照射によつて分解しない範囲がよく、通常は1%以上、好ましくは5～20%とすべきである。なお、この水溶性高分子としては、前述したように種々のものが使用可能であるが、特にポリビニルアルコールが好ましい。このポリビニルアルコールは、グラフト共重合反応を阻害しないものであればどのようなものでもよく、完全ケン化物、部分ケン化物のいずれでもよいが、一般にはケン化度の高いものの方が好ましい。また、ポリビニルアルコールの分子量や重合度についても特に制限はないが、分子量の大きいものほど、緻密な膜ができ好ましく、重合度はグラフト共重合の反応効率の点から平均重合度50以上のものが好ましい。このことはポリ

ビニルアルコールのみならず、前述した水溶性高分子全般についてもあてはまる。

続いて本発明の方法では、固体材料を水溶性高分子を溶解した溶液中に浸漬した状態で活性線照射を行なう。この際に用いる活性線は前述したものと同一のものでよい。また照射線量は、各種条件によつて異なるが、通常は2〜40メガラドで十分である。

本発明の方法によれば、前処理として予め固体材料に活性線照射を行なっているため、該固体材料を溶液中で水溶性高分子とグラフト共重合させるにあつて、共重合反応が速やかにかつ所望する部分に正確に進行し、目的とするグラフト共重合物を効率よく製造することができる。

なお、本発明の方法にしたがつて製造したグラフト共重合物を、溶液中から引上げて水洗すれば、グラフト共重合物表面および内部に付着している未反応の水溶性高分子および溶剤は完全に洗い落とされ、その後迅速にて乾燥すれば不純物のないすぐれた物性のグラフト共重合物となる。

実施例1〜7

メルトインデックス0.5g/10分、密度0.965g/cm³の高密度ポリエチレンを用いて厚さ21μmのフィルム(試料1)を成形し、このフィルムから中央部に直径12.5mmの円形くりぬき部分を有する直径53mmの円板を切りとり、この円板を第1図に示す容器内に炭酸ガス雰囲気下に設置し、次いでドライアイスで冷却しながらコバルト60線源を用いて、γ線を264メガラドの線量で照射した(前照射)。

上記前処理としてのγ線照射後、円板を容器から取り出し、続いてこの円板を平均重合度490のポリビニルアルコールの水溶液中に第2図に示すように浸漬し、コバルト60線源を用いてγ線を第1表に示す線量で照射した(後照射)。

照射後、試料1を蒸留水で洗浄し、この試料1をさらにメタノールで洗浄した後、室温で乾燥して、高密度ポリエチレン(HDPE)上のポリビニルアルコール(PVA)のグラフト膜の固有粘度(η)(dl/g)、重合度、グラフト率(%)、膜厚(μm)を

以上の如く、本発明の方法は、未反応モノマーの複雑な除去工程を必要とせず、極めて製造効率の高いものであると同時に、得られるグラフト共重合物は、従来になく高い摩擦特性ならびに耐久性の大きい摩擦特性を有し、しかも未反応モノマー等の毒物を含むしないため、人造器官素材、外科医療用素材等の高度の耐久性を要求される各種医療用素材に有効に用いられる。また、このグラフト共重合物は、水性潤滑特性にもすぐれているため、高度の耐久性を要求される軸受等の機械用潤滑部材として用いることができ、しかもこの場合潤滑剤として、水あるいは水とグリコールとの混合物でよく、従来のように、引火性等の危険があり、かつ高価な潤滑油を必要とせず、極めて安全でかつ作業性の高いものである。

従つて本発明のグラフト共重合物およびその製造方法は、各種医療用器官、機械用潤滑部材ならびにその製造分野において有効かつ幅広く利用される。

次に本発明の実施例を示す。

測定した。結果を第1表に示す。なお、固有粘度(η)(dl/g)の測定は、ウベローブ型粘度計を用い、恒温槽中で30℃にて溶液粘度を測定した。また重合度Pは中島らの関係式(中島章夫、高分子化学、4460(1949)) $(\eta)_{水30^\circ C} = 7.50 \times 10^{-4} \times P^{0.68}$ により算出した。グラフト率は次式に従つて求めた。

$$\text{グラフト率}(\%) = \frac{\text{PVAをグラフトしたHDPE板の重量} - \text{HDPE板の重量}}{\text{HDPE板の重量}} \times 100$$

一方、グラフト膜厚はPVA濃度0(g/100ml)、PVAグラフト量0(g/cm²)、水溶液の比重1として、次の式により求めた。

$$\text{グラフト膜厚}(\mu\text{m}) = \frac{0}{0} \times 10^3$$

なおここでPVAグラフト量0は、次の如く定義した。

$$0(\text{g/cm}^2) = \frac{\text{PVAをグラフトしたHDPE板の重量} - \text{HDPE板の重量}}{\text{HDPE板両面の面積}}$$

比較例1および2

前照射をしなかつたこと以外は、実施例1と同

一の試料を用い、同様の条件で評価した。その結果を第1表に示す。

実施例8および比較例3

実施例1～7と同じHDPEを用いて厚さ5mmのシート(試料2)を成形し、これを実施例1～7と同様にして前処理としての γ 線照射を行なった。その後、この試料2を実施例1～7と同様にしてFVA水溶液(濃度15wt%)中に浸渡し、コバルト60線源を用いて γ 線を264メガラドの線量で照射した。

照射後、試料2を蒸留水で十分に洗浄し、次いでこの試料2を蒸留水中にて、第5図に示すBall-on-Disk型摩擦測定器を用いて摩擦係数の測定を行なった。Ballは3/16インチのステールBall(SUS-2)を用い、すべり速度188cm/秒、荷重0.5, 0.7, 1.0kgfで行なった。得られた摩擦係数の経時変化を第4図に示す。

また比較例3としてFVAをグラフトしていないHDPE板を用いて、上記の如く蒸留水中にて摩擦係数の測定を行なった。結果を第5図に示す。

項目	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2
摩擦材料組成 (mg/g)	264	264	264	264	264	264	264	—	—
FVA濃度 (wt %)	10	10	10	15	15	15	15	10	15
照射材料線量 (メガラド)	176	22	235	22	264	279	296	255	295
照射時間(h)	0.500	0.599	0.741	0.64	0.800	0.565	0.715	0.741	0.713
重合度	708	939	1309	408	725	852	1252	1309	1252
グラフト率 (%)	0.74	1.1	3.9	0.2	0.60	2.2	4.8	0	0
グラフト量 (μ m)	0.74	1.1	3.9	0.13	0.44	1.5	3.2	0	0

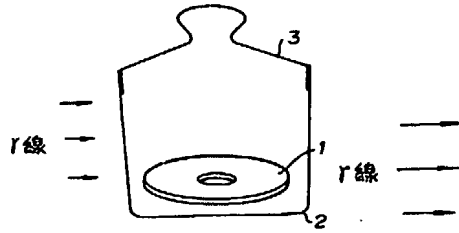
4. 図面の簡単な説明

第1図は前処理としての活性線照射(前照射)を行なう様子を示す説明図、第2図は溶液に浸渡ししながら活性線照射(後照射)を行なう様子を示す説明図、第3図は摩擦係数を測定する器具の説明図、第4図は実施例8で得られたグラフト共重合物の摩擦係数の経時変化を示すグラフ、第5図はHDPE板の摩擦係数の経時変化を示すグラフである。

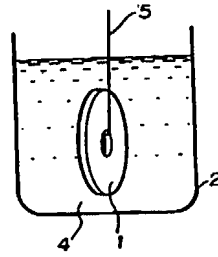
- 1...試料, 2...ガラス容器, 3...ガラス栓,
4...FVA水溶液, 5...金属軸(吊り下げ用),
6...鋼球, 7...トルクアーム, 8...荷重,
9...ブリー, 10...水。

特許出願人 出光石油化学株式会社
代理人 弁理士 久保田 康 郎

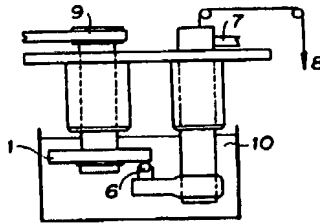
第 1 図



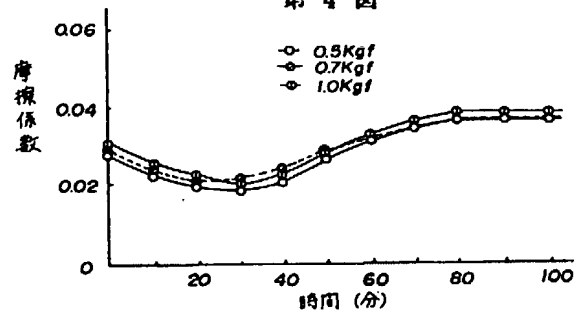
第 2 図



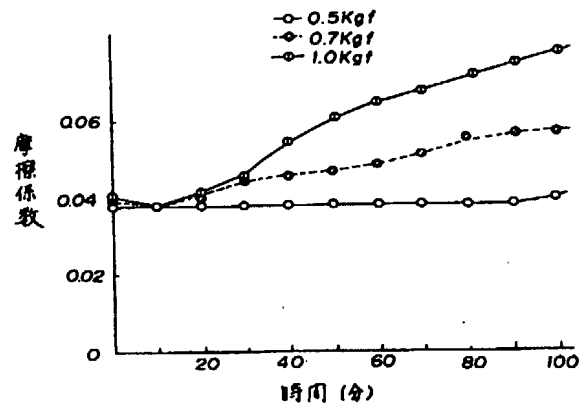
第 3 図



第 4 図



第 5 図



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-040323

(43)Date of publication of application : 09.03.1983

(51)Int.Cl.

C08G 81/00
C08F291/00
C08J 7/18

(21)Application number : 56-137709

(71)Applicant : IDEMITSU PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 03.09.1981

(72)Inventor : KOMOTO TADASHI
HIRONAKA SEIICHIRO
MATSUMOTO TAKESHI

(54) GRAFT COPOLYMER HAVING EXCELLENT LUBRICITY AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled graft copolymer useful as a material for artificial organs in good yields, by graft-copolymerizing a water-soluble polymer onto the surface of a crosslinking-polymerizable, water-insoluble, thermoplastic resin solid material under irradiation with actinic rays.

CONSTITUTION: At least part of the surface of a solid material consisting of a crosslinking-polymerizable, water-insoluble, thermoplastic resin such as polystyrene or synthetic rubber is subjected to, as a pretreatment, irradiation with actinic rays such as ionizing radiations or ultraviolet rays, in an atmosphere in which radicals generated from the solid material irradiated with actinic rays can be kept stable, such as vacuum or a nitrogen gas atmosphere. Then this solid material is immersed in a solution of a water-soluble polymer (e.g., polyvinyl alcohol, polyacrylic acid) and further irradiated with actinic rays in the immersed state to graft-polymerize the water-soluble polymer onto the surface of the solid material. Thus the titled graft copolymer is obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]